

⑪公開特許公報(A) 昭63-39377

⑫Int.Cl.⁴B 41 M 5/18
5/26

識別記号

113
102

庁内整理番号

7447-2H
7447-2H

⑬公開 昭和63年(1988)2月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 可逆性感熱記録材料

⑮特願 昭61-182666

⑯出願 昭61(1986)8月5日

⑰発明者 堀田吉彦 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑰発明者 久保敬司 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑰出願人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

⑰法定代理人

明細書

1. 発明の名称

可逆性感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

1. 1,400~700 nm の波長域の光を照射した時、反射光の50%以上が400~500 nmの波長域の色に着色されたシート又は層上に、樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質とを主成分としてなり、温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層又は感熱シートを別々に又は一体的に組合せてなる可逆性感熱記録材料。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は温度による感熱層又は感熱シートの可逆的な透明度変化を利用して記録及び消去を行なう可逆性感熱記録材料に関する。

従来技術

近年、ブラウン管のような比較的高価なディスプレーが市場に出回っているが、一方、低価

格の簡易型ディスプレーや電子黒板も普及し始めた。しかし電子黒板は油性ペンのようなマーカーで書き込む方式であり、光学的脱取装置や磁気記録装置等からの画像を直接表示できないので不便である。一方、簡易型ディスプレー、例えばサーマルディスプレー(1980年5月26日発行「日経エレクトロニクス」63頁)の場合はサーマルヘッドのような加熱手段で書き込む方式であり、比較的容易に書き込みできる上、使用材料によつては可逆的な要素も含んでいるため、注目されて来た。このような可逆性感熱記録方式に用いられる材料としては金属錯塩系可逆性感熱記録材料(1980年5月26日発行「日経エレクトロニクス」63頁)、電子供与体～電子受容体系可逆性感熱記録材料(特開昭58-1911190号、同60-193691号)等が提案されているが、これらは化学反応による発色を利用しているため、耐薬品性及び耐候(光)性に劣るという欠点がある。一方、これらの欠点のない可逆性感熱記録材料として樹脂～有機

低分子物質(例えば高級脂肪酸)系のもの(特開昭63-191190号、特開昭60-193691号)が知られているが、この記録材料の場合は無色(透明)又は白色(不透明)画像が形成されるので、視覚に訴えるディスプレーや電子黒板には不向きであつた。

目的

本発明の目的は耐薬品性及び耐候(光)性に優れ、しかも光学的読取装置や磁気記録装置からの画像を直接表示するディスプレーや電子黒板用として好適な、高コントラストで鮮明な着色画像を形成できる可逆性感熱記録材料を提供することである。

構成

本発明の可逆性感熱記録材料は第1～2図に示すように、400～700nmの波長域の光を照射した時、反射光の50%以上が400～500nmの波長域の色に着色されたシート又は層1上に、樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質とを主成分としてなり、温度に依存し

- 3 -

明との間の状態をとることができ。また前記、常温で透明になつたものも再びT₀以上の温度に加熱し、常温に戻せば、再び白濁不透明状態に戻る。即ち常温で不透明及び透明の両形態及びその中间状態をとることができ。

従つて感熱層全体をT₁～T₂間の温度に加熱後、T₀以下の常温に冷却して透明化し、ついでこれをサーマルヘッド等で画像状に加熱してその部分を不透明化すればこの層に白色画像が形成される。またこのような白色画像を有する感熱層の下に着色層を配置すればこの画像部は着色層の色を背景下に白色画像として認識できる。一方、このような一部不透明な感熱層全体をT₁以上の温度に加熱した後T₀以下の常温に戻して全体を白濁不透明化した後、サーマルヘッドで画像状にT₁～T₂間の温度に加熱してその部分を透明化すれば白地を背景として透明画像が形成される。またこのような透明画像を有する感熱層の下に着色層(又はシート)を配置すれば、この画像部は感熱層の白色を背景下に着色画像と

- 5 -

て透明度が可逆的に変化する感熱層又は感熱シート2を別々に又は一体的に組合せたことを特徴とするものである。

本発明記録材料の記録(及び消去)原理は感熱層(又はシート)の温度による透明度変化を利用したもので、これを図面によつて説明する。第3図において樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質とを主成分とする感熱層は例えばT₀以下の常温で白濁不透明状態にある。これをT₁～T₂間の温度に加熱すると、透明になり、この状態でT₀以下の常温に戻しても透明のまゝである。更にT₀以上の温度に加熱すると、最大透明度と最大不透明度との中间の半透明状態になる。次にこの温度を下げて行くと再び透明状態をとることなく、第1図の台形のヒステリシス曲線の底辺上を温度をT₁からT₂まで動き、T₀℃以下の常温にまで戻ると、最初の白濁不透明状態に戻る。なお、この不透明状態のものをT₀～T₁間の温度に加熱した後、常温、即ちT₀以下の温度に冷却した場合には透明と不透

- 4 -

して認識できる。なお以上のような感熱層への記録及び消去操作は10⁴回以上繰返すことができる。

一方、この感熱層の不透明部の分光透過率を図面で示すと、第4図のようになる。即ち透明部の透過率は400～700nmの波長域全体に亘つて殆んど変化しないのに対し、不透明部の透過率は波長が短くなる程、小さくなっている。従つて例えば不透明部を画像として見た場合、短波長部の方が透明部と不透明部との差が大きく、コントラストが高いということになる。換言すればこのような不透明部に対し背景の色として400～700nmの波長域(T₄₀₀～700)の光を照射した場合、反射光の50%以上が400～500nmの波長域(T₄₀₀～500)にある色($T_{400} \sim 500 / T_{400} \sim 700 \geq 0.5$)を用いれば、特にコントラストの高い画像が得られることが判つた。なお反射光の50%以上が400～500nmの波長域の色とは青、紫、青紫、青緑等である。

- 6 -

これらの色には400~500nmの波長の反射光が50%以下とならないように他の色、例えば黄、赤、黒等を混色させてもよい。

次に本発明の構成要素である着色層又は着色シート、及び感熱層又は感熱シートの形成法及び使用材料について説明する。

まず着色層又は着色シートは1)顔料又は染料及び必要あれば樹脂結合剤を含む溶液又は分散液を紙、プラスチックフィルム、ガラス板、金属板等の支持体上に塗布(又は含浸)するか、成いは2)着色顔料、又は染料と結合剤とを、必要あれば加熱しながら、溶剤の存在下又は不存在下に混練し、これをフィルム状又はシート状に成形することにより作られる。ここで着色顔料又は染料としては公知のものが全て使用できる。溶剤としてはテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、エタノール、トルエン、ベンゼン等が挙げられる。なお顔料又は染料としては前述のように着色層又は着色シートの色

- 7 -

透明性が良く、機械的に安定で、且つ成膜性の良い樹脂が好ましい。このような樹脂としてはポリ塩化ビニル、塩化ビニル~酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル~酢酸ビニル~ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル~酢酸ビニル~マレイン酸共重合体、塩化ビニル~アクリレート共重合体等の塩化ビニル系共重合体；ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン~塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン~アクリロニトリル共重合体等の塩化ビニリデン系共重合体；ポリエステル；ポリアミド；ポリアクリレート又はポリメタクリレート成いはアクリレート~メタクリレート共重合体、シリコン樹脂等が挙げられる。これらは単独で成いは2種以上混合して使用される。

一方、有機低分子物質は第1図の温度 T_0 ~ T_1 を選定することに応じて適宜選定すればよいが、融点30~200℃、特に50~150℃程度のものが好ましい。このような有機低分子物質としてはアルカノール；アルカンジオール；ハロゲ

ン400~700nmの波長域の光を照射した時、反射光の50%以上が400~500nmの波長域の色になるように選択される。またこのような条件を満足すれば印刷用カラーコート紙、着色フィルム等の市販品も使用できる。

次に感熱層又は感熱シートは1)樹脂母材及び有機低分子物質を溶解した溶液又は分散液(この場合は母材溶液中に有機低分子物質を分散した液)を着色層又は着色シート又は前述のような支持体上に塗布乾燥するか、成いは2)母材及び有機低分子物質を、必要あれば加熱しながら、溶剤の存在下又は不存在下に混練し、これをフィルム状又はシート状に成形することにより作られる。なおこうして形成される感熱体層中では有機低分子物質は微粒子として析出し、分散状態で存在する。

感熱層又は感熱シートに使用される樹脂母材は有機低分子物質を均一に分散保持した層又はフィルムを形成すると共に、最大透明時の透明度に影響を与える材料である。このため母材は

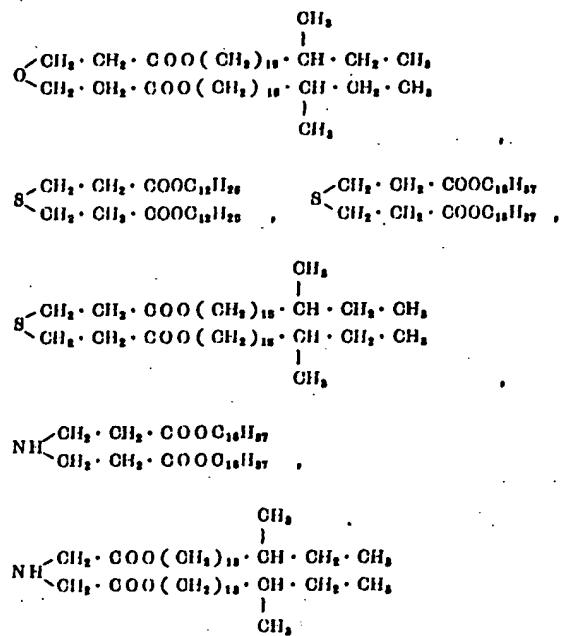
- 8 -

シアルカノールまたはハロゲンアルカンジオール；アルキルアミン；アルカン；アルケン；アルキン；ハロゲンアルカン；ハロゲンアルケン、ハロゲンアルキン；シクロアルカン；シクロアルケン；シクロアルキン；飽和または不飽和モノまたはジカルボン酸またはこれらのエステル、アミド、またはアンモニウム塩；飽和または不飽和ハロゲン脂肪酸またはこれらのエステル、アミド、またはアンモニウム塩；アリルカルボン酸またはそれらのエステル、アミドまたはアンモニウム塩；ハロゲンアリルカルボン酸またはそれらのエステル、アミド、またはアンモニウム塩；チオアルコール；チオカルボン酸またはそれらのエステル、アミン、またはアンモニウム塩；チオアルコールのカルボン酸エステル等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上混合して使用される。これらの化合物の炭素数は10~60、好ましくは10~38、特に10~30が好ましい。エステル中のアルコール基部分は飽和していなくても飽和していなくてよく、

- 8 -

またハロゲン置換されていてもよい。いずれにしても有機低分子物質は分子中に酸素、留素、硫黄及びハロゲンの少くとも1種、例えば-OH、-COOH、-CONH₂、-OOOR、-NH₂、-NH₃、-S-、-S-S-、-O-、ハロゲン等を含む化合物であることが好ましい。

更に具体的にはこれら化合物にはラウリン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ノナデカン酸、アラキシン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸；ステアリン酸メチル、ステアリン酸テトラデシル、ステアリン酸オクタデシル、ラウリン酸オクタデシル、パルミチン酸テトラデシル、ベヘン酸ドコシル等の高級脂肪酸のエステル；
 $O_{16}H_{33}-O-O_{16}H_{33}$, $O_{16}H_{33}-S-O_{16}H_{33}$,
 $O_{16}H_{33}-S-O_{16}H_{33}$, $O_{16}H_{33}-S-O_{16}H_{33}$,
 $O_{16}H_{33}-S-C_{16}H_{33}$, $O_{16}H_{33}-S-S-C_{16}H_{33}$,
 $O\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---OCOO}_{16}H_{33}$, $O\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---OCOC}_{16}H_{33}$,
 $O\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---OCOOO}_{16}H_{33}$,



等のエーテル又はチオエーテル等がある。

なお感熱層又は感熱シート中の樹脂母材と有機低分子物質との割合は重量比で1:0.5~1:1.6程度が好ましい。母材の比率がこれ以

- 12 -

下になると、有機低分子物質を母材中に保持した膜を形成することが困難となり、一方、これ以上になると、有機低分子物質の量が少ないため、不透明化が困難となる。また感熱層形成用溶剤としては母材及び有機低分子物質の種類によつて種々選択できるが、例えばテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソアツルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、エタノール、トルエン、ベンゼン等が挙げられる。

以下に本発明を実施例によつて更に詳しく説明する。なお部及び量はいずれも重量基準である。

実施例 1

ベヘン酸	5部
塩化ビニル～酢酸ビニル共重合体 (UCC社VYHH)	15部
テトラヒドロフラン	80部

よりなる溶液を7.5μm厚のポリエスチルフィルム上にワイヤーパーで塗布し、150℃で乾燥して15μm厚の感熱層を設けることにより、感熱

シートを作成した。このものの表面(感熱層)は白色不透明であつたが、72℃に加熱後、放冷すると安定した透明を示した。更に表面にサーマルヘッドで1mJの熱エネルギーを与えたところ、加熱部分が白濁不透明化し、白色画像が得られた。次にこの状態で感熱シートの裏面(支持体面)に青紫色のカラーコート紙(第5図参照、 $R=T400-500/T400-700=0.77$)を配置すると、青紫色地にコントラストの高い鮮明な白色画像が認識された。

実施例 2

青色のポリエスチルフィルム(第6図参照、 $R=0.69$)上に実施例1と同様にして20μm厚の感熱層を設けることにより、感熱記録材料を作成した。このものの感熱層面は白色不透明であつたが、72℃に加熱後、放冷すると安定した透明を示し、同時に均一な青色の下地が現われた。次にこの状態で感熱層側からサーマルヘッドで1mJの熱エネルギーを与えたところ、加熱部分が白濁不透明化し、青地にコントラストの

高い鮮明な白色画像が形成された。

比較例 1

青紫色のカラーコート紙の代りに赤色のカラーコート紙(第7図参照、R = 0.12)を用いた。他は実施例1と同じ方法を繰返したところ、赤色下地に赤色がにじんだコントラストの低い不鮮明な白色画像が認識された。

比較例 2

青色ポリエスチルフィルムの代りに、黄色ポリエスチルフィルム(第8図参照、R = 0.23)を用いた。他は実施例2と同じ方法で感熱記録材料を作成し、同様にサーマルヘッドで加熱したところ、黄色下地に黄色がにじんだコントラストの低い不鮮明な白色画像が形成された。

効果

本発明の可逆性感熱記録材料は感熱層又は感熱シートが樹脂～有機低分子物質系なので、耐薬品性及び耐候(光)性に優れ、しかも感熱層又は感熱シート下に特定色の着色層又は着色シートを配置したので、ディスプレーや電子黒板用

として好適な、高コントラストで鮮明な画像を形成できる。勿論、この記録材料は可逆性を有するので、繰返し記録及び消去を行なうことができる。

4. 図面の簡単な説明

第1～2図は本発明可逆性感熱記録材料の構成図、第3図はこの記録材料の感熱層における記録原理の説明図、第4図はこの記録材料に形成される透明部及び不透明部と分光透過率との関係図、第5～8図は夫々実施例1、実施例2、比較例1、及び比較例2で用いた着色シート又は着色層の反射率を示す曲線図である。

1 … 着色層又は着色シート

2 … 感熱層又は感熱シート

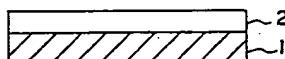
特許出願人 株式会社 リコ一

代理人 弁理士 月村 茂
外1名

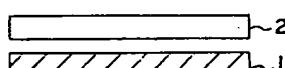
-15-

-16-

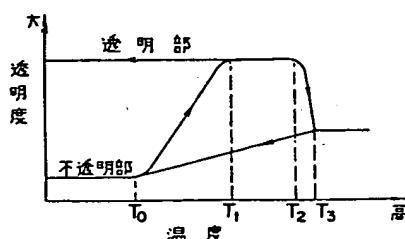
第1図



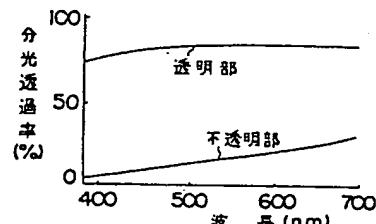
第2図



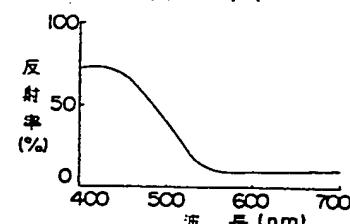
第3図



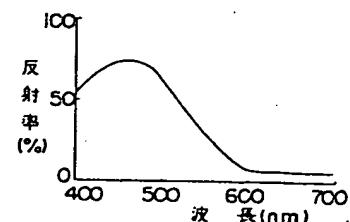
第4図



第5図



第6図



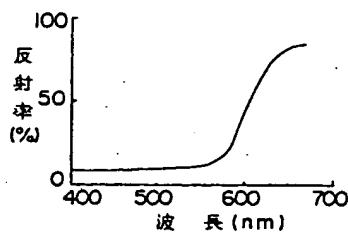
手続補正書

昭和62年1月23日

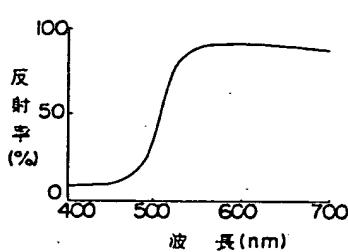
特許庁長官 黒田明雄



第7図



第8図



1. 事件の表示

昭和61年特許願第182666号

2. 発明の名称

可逆性感熱記録材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(674)株式会社 リコ一

代表者 浜田 広

4. 代理人

東京都千代田区麹町4丁目5番地(〒102)

(7147)弁理士 佐田守雄外1名

電話 東京(263)3861~3



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

1) 明細書第12頁下から第3~2行「樹脂母材と有機低分子物質との割合」を「有機低分子物質と樹脂母材との割合」に訂正する。

以上

